

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-015873
 (43)Date of publication of application : 18.01.2002

(51)Int.Cl.

H05B 33/22
 H05B 33/14

(21)Application number : 2001-153531

(71)Applicant : EASTMAN KODAK CO

(22)Date of filing : 23.05.2001

(72)Inventor : HUNG LIANG-SUN

(30)Priority

Priority number : 2000 577778

Priority date : 24.05.2000

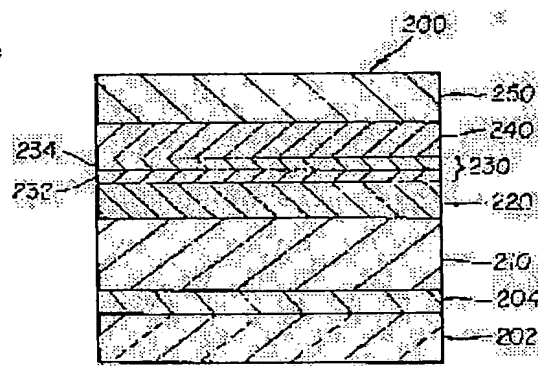
Priority country : US

(54) LOW-VOLTAGE ORGANIC LUMINESCENT DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic luminescent device which is operable with a low voltage.

SOLUTION: A light-transmitting positive hole injection electrode, an organic positive hole transport layer, an organic luminescent layer, a two-layer boundary surface structure, an electron transport layer, having higher electron affinity than that of the luminescent layer, and an electron injection electrode are stacked continuously on a light-transmitting substrate.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-15873

(P2002-15873A)

(43) 公開日 平成14年1月18日 (2002.1.18)

(51) Int.Cl.⁷

H 0 5 B 33/22

識別記号

33/14

F I

H 0 5 B 33/22

33/14

テームト* (参考)

A 3 K 0 0 7

D

A

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2001-153531(P2001-153531)

(22) 出願日 平成13年5月23日 (2001.5.23)

(31) 優先権主張番号 5 7 7 7 7 8

(32) 優先日 平成12年5月24日 (2000.5.24)

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 590000846

イーストマン コダック カンパニー

アメリカ合衆国, ニューヨーク14650, ロ

チェスター, ステイト ストリート343

(72) 発明者 リアーンズン フン

アメリカ合衆国 ニューヨーク 14580

ウェブスター トマス・マリア・サークル
20

(74) 代理人 100070150

弁理士 伊東 忠彦

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB06 AB11 CA01

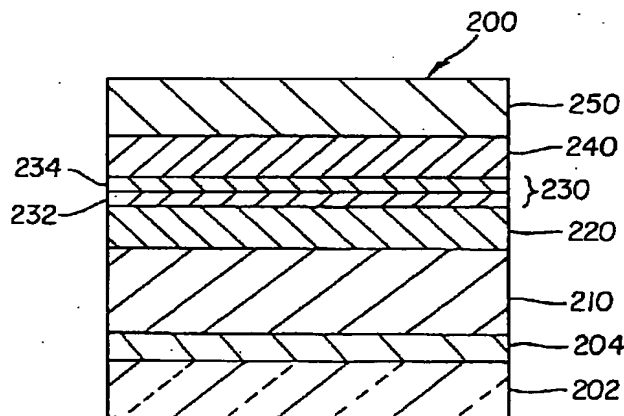
CB01 DA01 DB03 EB00

(54) 【発明の名称】 低電圧有機発光装置

(57) 【要約】

【課題】 低電圧で動作する有機発光装置を提供する。

【解決手段】 光透過性基板上に連続して、光透過性正孔注入電極、有機正孔輸送層、有機発光層、二層境界面構造、発光層の電子親和力よりも高い電子親和力を有する電子輸送層、及び電子注入電極を積層する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材と、該基材上に形成される正孔注入電極と、該正孔注入電極上に形成される有機正孔輸送層と、該有機正孔輸送層上に形成されるn型半導体である有機発光層と、該有機発光層上に形成される二層境界面構造と、該二層境界面構造上に形成され前記有機発光層よりも高い電子親和力及び電子移動度を有するn型半導体である電子輸送層と、該電子輸送層上に形成される電子注入電極と、を有する低電圧有機発光装置。

【請求項2】 前記電子輸送層の材料は、銅フタロシアニンを含む請求項1記載の低電圧有機発光装置。

【請求項3】 前記二層境界構造は、前記有機発光層と接触するアルカリ金属フッ化物の薄層、及び該アルカリ金属フッ化物の薄層上に形成され前記電子輸送層と接触するアルミニウムの薄層を含む請求項1記載の低電圧有機発光装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、一般的に有機発光装置に係り、特に低電圧有機発光装置に関する。

【0002】

【従来の技術】通常の有機発光装置の配置において、装置の構造は、連続した、ガラス支持体、透明導電性正孔注入電極、有機正孔輸送層、有機発光層、有機電子輸送層、及び電子注入電極から成る。この装置を所望の低電圧で動作させるために、電子輸送層は、高い電子移動度を有することが要求される。しかしながら、最も効率的な電子輸送材料は、比較的大きな電子親和力を有するが、発光層を形成するために通常使用される材料は、低い電子親和力を有し、電子輸送層から発光層への電子輸送を遮断又は妨害する。故に電子輸送層と発光層との間の境界面の変更は、電子輸送層から発光層への電子輸送の改善を達成するために重要である。

【0003】さらに、有機電子輸送層の形成に使用可能なアルミニウムキレート(AIq)材は、比較的低い電子移動度を有し、 $4 \times 10^5 \text{ V/cm}$ の電界において $1.4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と低いことが報告されている。正孔注入電極及び電子注入電極の両方が、各々正孔輸送層及び電子輸送層に各々の電荷のキャリアを完全に注入したとしても、AIqの低い電子移動度は、有機発光装置の効率的な動作のための2つの電極間に加える電圧の低減を、制限する要素となる。このような装置を実際に適用するに当たり、低電圧及び低消費電力で動作させることは重要である。さらに、動作電圧及び消費電力の低下は、また熱の発生の減少によって、装置の動作安定性の改善を導くと考えられる。

【0004】電子輸送材料の改善のために様々な努力が成されてきた。例えば、Hamada et al. は、Appl. Phys. Lett. 71, 3338 (1997)に、ビス(5-ヒドロキシフラボナト)ベ

リリウムがAIqよりも良好な電子輸送を有することを報告した。しかしながら、電子輸送層にこの材料を使用した有機発光装置において2000乃至3000cd/m²の輝度を形成するためには、まだ8Vの電圧が要求される。

【0005】Kido及びMatsumotoは、ドーピングしていないAIqと比較して電子伝導性の増加した電子輸送層としてリチウムをドーピングしたAIq層についてAppl. Phys. Lett. 73, 2866 (1998)に報告した。しかしながら、一般的にリチウムは大部分の有機材料に容易に拡散し、このようなリチウムの拡散は、非発光再結合中心を形成して、装置の寿命を短縮すると考えられている。このことは明らかに、低電圧有機発光装置を提供するために、AIqに替わる効率的かつ安定な電子輸送材料の探索が重要であることを示している。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、低電圧有機発光装置を提供することである。

【0007】本発明の別の目的は、電子輸送層を改善した低電圧有機発光装置を提供することである。

【0008】本発明のさらに別の目的は、電子輸送層から有機発光層への効率的な電子輸送を提供するために、電子輸送層と有機発光層との間に形成される二層境界面構造を有する低電圧有機発光装置を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】これらの目的は、

- a) 基板
 - b) 基板上に形成される正孔注入電極
 - c) 正孔注入電極上に形成される有機正孔輸送層
 - d) 正孔輸送層上に形成され、電子親和力及び電子移動度によって特徴付けられるn型半導体の有機発光層、
 - e) 有機発光層上に形成される二層境界面構造、
 - f) 電子輸送層から有機発光層への効率的な電子輸送を提供する二層境界面構造上に形成され、有機発光層よりも高い電子親和力及び電子移動度によって特徴付けられるn型半導体の電子輸送層、
 - g) 電子輸送層上に形成される電子注入電極
- から成る低電圧有機発光装置において達成される。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の低電圧有機発光装置の構成や特性をより十分に認識する為に、図1に先行技術に従って構成される有機発光装置100の断面図を記載する。図2は、本発明に従って構成される、有機発光層及び電子輸送層との間に積層させた二層境界面構造を有する低電圧有機発光装置の断面図を示す。図1に示す先行技術の装置と図2に示す本発明の装置における通常の構成及び特徴は、対応する引用符で示してある。なお、図1及び図2は、実物の各層の厚みは非常に薄く、また様

々な構成要素の厚みの差も非常に大きい為、図を一定の比率の縮尺で描くことは困難であるので、特徴を誇張した図としてある。

【0011】図1において、有機発光装置100は、光透過性正孔注入電極104上に形成される光透過性基板102を有する。基板102は、ガラス又は石英とすることが可能であり、電極104は、好ましくは基板102上に形成される酸化スズインジウム(ITO)の薄層である。

【0012】有機正孔輸送層110は正孔注入電極104上に形成され、有機発光層120は有機正孔輸送層110上に形成され、及び有機電子輸送層140は発光層120上に形成される。最後に、電子注入電極150が電子輸送層140上に積層される。

【0013】有機発光装置100は、電子注入電極150と正孔注入電極104との間に、電極150が電極104に対してより負のポテンシャルであるように、電気ポテンシャル(図示していない)を加えることによって動作する。この場合、電子(負電荷のキャリア)は、電極150から、有機電子輸送層140を通じて、有機発光層120に注入される。同時に、正孔(正電荷のキャリア)は、電極104から有機正孔輸送層110に注入される。電子と正孔は、層110と120の間の境界面付近にある発光層120において再結合する。この電子と正孔の再結合が、発光層120からの発光を生じさせる。光は、光透過性電極104及び光透過性基板102とを通じて装置から放出される。

【0014】層110、120、及び140を形成する有機材料は、Tang 米国特許4,356,249号、VanSlyke et al. 米国特許4,539,507号、VanSlyke et al. 米国特許4,720,432号、Tang et al. 米国特許4,885,221号、Tang et al. 米国特許4,769,292号、VanSlyke et al. 米国特許5,047,687号、VanSlyke et al. 米国特許5,059,862号、及びVanSlyke et al. 米国特許5,061,569号、ここで引用によって開示されるもの、に記載されるような材料(層の配置、従来の有機発光装置の好適な層の厚み)の中から選択することができる。

【0015】電子注入電極150だけでなく有機層110、120、および140もまた、周知の真空蒸着法によって形成することができる。

【0016】動作の間に装置100から放出される光の色又は色調は、有機発光層120の一部に蛍光有機材料を含めることによって選択できる。装置100の動作の間に、有機正孔輸送層110は、正孔注入電極104から発光層120に向かって正電荷のキャリア(正孔)を輸送する。従って、層110はp型半導体として機能する。同様に、有機電子輸送層140は、電極150から

発光層120に向かって負電荷のキャリア(電子)を輸送する。従って、層140は、n型半導体として機能する。

【0017】図2において、本発明の低電圧有機発光装置200は、光透過性基板202、基板上に形成される光透過性正孔注入電極204、及び正孔注入電極204上に形成される有機正孔輸送層210を有する。有機発光層220は、先行技術の装置100の発光層120を形成する発光材料と実質的に同一である正孔輸送層210上に形成される。有機発光層220は、装置によって放出される光の色若しくは色調を選択するためにドーパントと呼ばれる蛍光材料も含有することができ、又はドーピングしていない電子輸送材料で形成される層とすることができる。本発明の装置200が動作する間に、発光層220における電子と正孔の再結合は、前述のように発光を生じる。

【0018】二層境界面構造230は、アルカリ金属フッ化物境界層232、好ましくはフッ化リチウム層を含み、有機発光層上に及び接触して真空蒸着によって形成され、アルミニウム境界層234が境界層232上に真空蒸着によって形成される。境界層232を形成するために使用される他のアルカリ金属フッ化物は、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化ルビジウム、及びフッ化セシウムを含む。アルカリ金属フッ化物境界層の好ましい厚みは、0.1乃至1.5nmの範囲である。アルミニウム境界層の好ましい厚みの範囲は、0.1乃至2nmである。

【0019】電子輸送層240は、アルミニウム境界層234上に及び接触して形成される。電子注入電極250は、電子輸送層240上に真空蒸着によって形成される。

【0020】「従来の技術」に示したように、従来技術の装置100における層140のような電子輸送層を通じた電子輸送は、特に、典型的に30乃至100nmの範囲にある有機電子輸送層140の層の厚みにおいては、低い電子の移動度によって制限される。従って、電子輸送材料、すなわち、電子輸送層の構成に対して電子輸送性(例えば、電子移動度)を改善したn型半導体の発見が期待されてきた。現在、予期せぬことに、金属を含むフタロシアニン材料が、従来使用されてきたアルミニウムキレート材、例えばアルミニウムトリオキシ(aluminum trioxine)材と比較して実質的に改善された電子輸送性を有することが発見された。銅フタロシアニンは、本発明に従った発光装置220の電子輸送層240の形成に特に好ましい材料である。電子輸送層240の形成に対して別の非常に好ましい材料は、酸素不足であるように調製したときの酸化亜鉛(短縮型でZnO_{1-x}と記載される)である。

【0021】銅フタロシアニン又は酸化亜鉛から形成される電子輸送層は、電極間にある分離した層において電

子輸送性の実質的な改善を示したが、このような電子輸送層に現われる特性は、そのような層が、アルミニウムトリオキシシム材から造られる発光層220のような有機発光層上に直接形成されるときには、実質的に低下する。次に、エネルギーレベル障壁として知られるポテンシャル障壁は、改善された電子輸送層及び発光層との間の境界面で形成されるときと考えられる。第一のn型半導体（銅フタロシアニン又は酸化亜鉛）から第二のn型半導体（アルミニウムトリオキシシム）への効率的な電子輸送に対するこのような障壁は、アルミニウムトリオキシシムの電子親和力と比較して銅フタロシアニン又は酸化亜鉛の実質的に高い電子親和力に帰することができると考えられる。

【0022】次に、改善された電子輸送層240及び有機発光層220との間に挿入された二層境界面構造230は、電子輸送層240から境界面構造230を通じて発光層220までの効率的な電子輸送を提供することを発見した。図3、4、及び5に示される装置の動作結果の再吟味から明らかになるが、改善された電子輸送層240と二層境界面構造との組み合わせは、低い駆動電圧で動作させることができる有機発光装置を提供する。

【0023】

【実施例】以下の例は、本発明のさらなる理解のために与えられる。簡潔さの目的のために、形成される材料や層は、以下で与えられるように短縮して書いてある。

【0024】NPB：4，4-ビス-〔（1-ナフチル）-N-フェニルアミノ〕ビフェニル（4，4'-bis-〔1-naphthyl〕-N-phenylamino〕-bi-phenyl）、正孔輸送層110、210の形成に使用した。

【0025】Alq：トリス（8-キノリナト-N1，08）-アルミニウム（tris（8-quinolinato-N1，08）-aluminum）、電子輸送層140だけでなく発光層120および220の形成に使用した。

【0026】LiF：フッ化リチウム、境界層232の形成に使用した。

【0027】Al：アルミニウム、境界層234の形成に使用した。

【0028】CuPc：銅フタロシアニン、電子輸送層240の形成に使用した。

【0029】MgAg：体積比率10：1のマグネシウム及び銀、電子注入電極150及び250の形成に使用した。

【0030】I 先行技術の有機発光装置（図1）の調製

a）光透過性ITOでコートしたガラス板を、商業用の洗剤中で超音波洗浄し、脱塩化した水で濯ぎ、トルエン蒸気中で脱脂し、強酸化剤に接触させた。

【0031】b）厚さ90nmのNPBの正孔輸送層を、従来の熱的な真空蒸着でITO上に積層させた。

【0032】c）厚さ75nmのAlqの電子輸送層

を、従来の熱的な真空蒸着でNPB層上に積層させた。

【0033】d）厚さ200nmのMgAg電子注入電極を、従来の2つの源（Mg及びAl）からの熱的な真空共蒸着でAlq層上に積層させた。

【0034】この先行技術の装置における上述の構造は、図3、4、及び5に、NPB（90）/Alq（75）/MgAgとして短縮して記載している。

【0035】I I 低電圧有機発光装置（図2）の調製 a）光透過性ITOでコートしたガラス板を、商業用の洗剤中で超音波洗浄し、脱塩化した水で濯ぎ、トルエン蒸気中で脱脂し、強酸化剤に接触させた。

【0036】b）厚さ120nmのNPBの正孔輸送層を、従来の熱的な真空蒸着でITO上に積層させた。

【0037】c）厚さ35nmのAlqの発光（及び電子輸送）層を、従来の熱的な真空蒸着でNPB層上に積層させた。

【0038】d）厚さ0.3nmのLiF境界層を、従来の熱的な真空蒸着でAlq層上に積層させた。

【0039】e）厚さ0.6nmのAl境界層を、従来の熱的な真空蒸着でLiF境界層上に積層させた。

【0040】f）厚さ40nmのCuPc電子輸送層を、従来の熱的な真空蒸着でAl境界層上に積層させた。

【0041】g）厚さ200nmのMgAg電子注入電極を、従来の2つの源（Mg及びAl）からの熱的な真空共蒸着でCuPc層上に積層させた。

【0042】この低電圧装置における上述の構造は、図3、4、及び5に、NPB（120）/Alq（35）/LiF/Al/CuPc（40）/MgAgとして短縮して記載している。

【0043】各々の有機発光装置は、ITO正孔注入電極（104、204）が対応する電子注入電極（150、250）に対して正であるように、装置の電極間に可変の駆動電圧を加えて試験した。

【0044】図3は、本発明の装置（線a）及び従来技術の装置（線b）に対する電流密度-駆動電圧の関係を示す。本発明の装置は、従来技術の装置よりも特定の電流密度に到達するために必要とする駆動電圧が実質的に低いことが明白である。

【0045】図4は、本発明の装置（線a）及び従来技術の装置（線b）に対する輝度-電流密度の関係を示す。この図の提示において、本発明の装置は、各電流密度における輝度が、先行技術の装置の輝度とほとんど同一であることを示す。

【0046】図5は、本発明の装置（線a）及び従来技術の装置（線b）に対する輝度-駆動電圧の関係を示す。本発明の低電圧有機発光装置の低電圧特性（付随して消費電力及び/又は電力の浪費の減少）が明らかである。

【図面の簡単な説明】

10

20

30

40

50

【図1】最近の先行技術に従って構成される有機発光装置の断面図を示す。

【図2】本発明に従って構成される、有機発光層及び電子輸送層との間に積層させた二層境界面構造を有する低電圧有機発光装置の断面図を示す。

【図3】図1に示す従来技術の装置及び図2に示す本発明の装置の電流密度と駆動電圧の関係を示すグラフである。

【図4】図1に示す従来技術の装置及び図2に示す本発明の装置の輝度と電流密度の関係を示す。

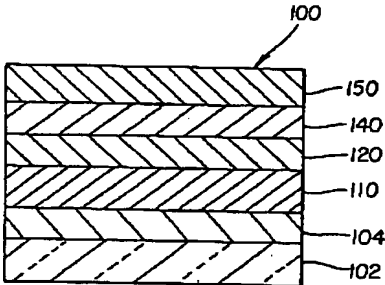
【図5】図1に示す従来技術の装置及び図2に示す本発明の装置の輝度と駆動電圧の関係を示す。

【符号の説明】

- 100 従来の有機発光装置
- 102 従来の有機発光装置の光透過性基板
- 104 従来の有機発光装置の光透過性正孔注入電極
- 110 従来の有機発光装置の有機正孔輸送層

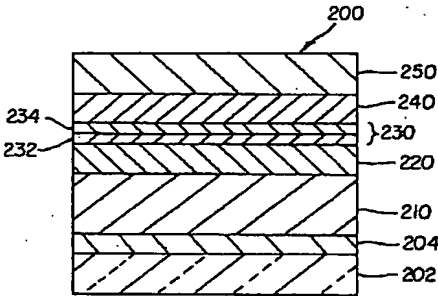
- 120 従来の有機発光装置の有機発光層
- 140 従来の有機発光装置の有機電子輸送層
- 150 従来の有機発光装置の電子注入電極
- 200 本発明における低電圧有機発光装置
- 202 低電圧有機発光装置の光透過性基板
- 204 低電圧有機発光装置の光透過性正孔注入電極
- 210 低電圧有機発光装置の有機正孔輸送層
- 220 低電圧有機発光装置の有機発光層
- 230 低電圧有機発光装置の二層境界面構造
- 232 低電圧有機発光装置のアルカリ金属フッ化物境界層
- 234 低電圧有機発光装置のアルミニウム境界層
- 240 低電圧有機発光装置の電子輸送層
- 250 低電圧有機発光装置の電子注入電極
- (a) 本発明における低電圧有機発光装置
- (b) 従来の有機発光装置

【図1】

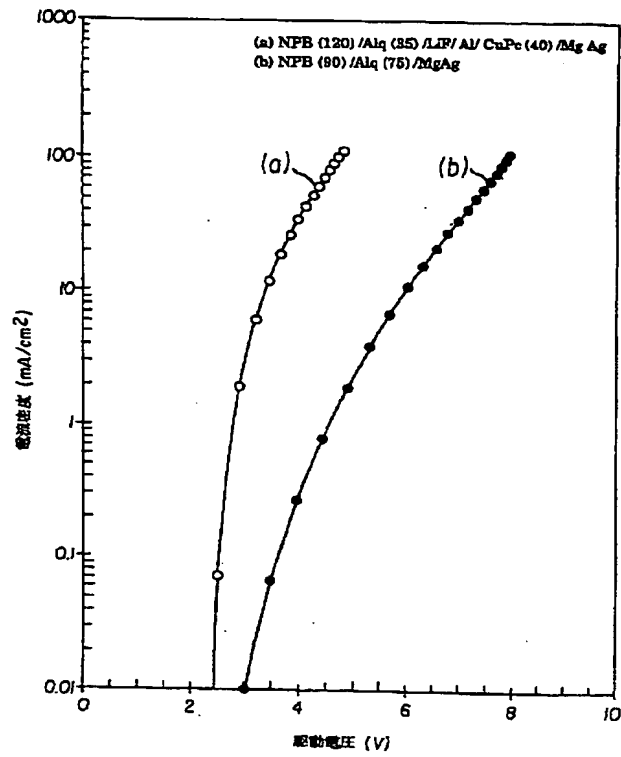


(先行技術)

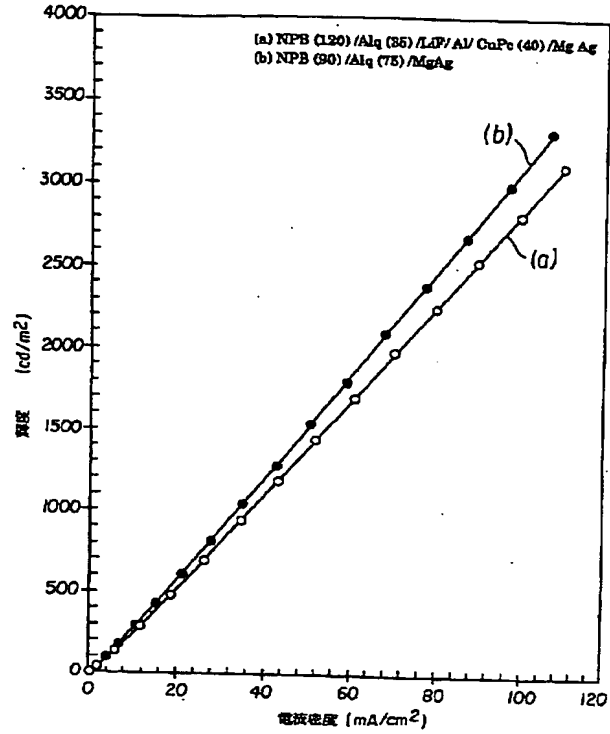
【図2】



【図 3】



【図 4】



【図5】

